L5: Entry 51 of 56

File: DWPI

Jun 9, 1978

DERWENT-ACC-NO: 1978-48225A

DERWENT-WEEK: 197827

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Use of mining and metallurgical waste as glass or ceramic - esp. as coatings for

metal articles as corrosion protection

INVENTOR: SANTT, R

PATENT-ASSIGNEE: SANTT R (SANTI)

PRIORITY-DATA: 1974FR-0036270 (October 30, 1974), 1965FR-0504418 (September 23, 1965)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

FR 2367027 A

June 9, 1978

000

INT-CL (IPC): C03C 3/30; C03C 27/02

ABSTRACTED-PUB-NO: FR 2367027A

BASIC-ABSTRACT:

The parent patent, glass and ceramic prod. are made using mining and metallurgical waste materials or ores rich in iron oxides, contg. as essential constituent SiO2 a and CaO, and are combined to form wallastonite.

In this addn. industrial wastes other than the above mentioned "red waste" capable of vitrification, are used, such as coal mining schists, $\underline{\text{fly ash}}$, zinc slag, lead slag and red mud from Al2O3 or TiO2 prodn. The glass and ceramic products contains 10-50 wt.% SiO2, 10-40% CaO, 3-40% iron oxides, 1-15% Al2O3, 0-60% T2O2, 0-15% Na2CO3, 0-40% blast furnace slag and 0-40% sodium felspase or phonolite.

Used as massive materials or coatings on metallic or non-metallic substrates, esp. in the form of a metal tube with the vitreous coating prestressed. Specifically claimed uses are as silencers for automobiles, sealed fluid ducts, washing machine drums, etc.

ABSTRACTED-PUB-NO: FR 2367027A EQUIVALENT-ABSTRACTS:

DERWENT-CLASS: L01 M13

CPI-CODES: L01-A01B; L01-A03A; L01-A03C; L01-A04; L01-A08; L01-H06; L01-H08; L01-K02;

L01-K03; L01-L04; L02-D; L02-G01; L02-J01E; L02-J02; L02-J02A; L02-J02C; L03-H05;

M13-H04; M24-A07; M25-E;

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

(1) Nº de publication :

2367027

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(A n'utiliser que pour les commandes de reproduction).

DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION

2

A2

74 36270

Se référant : au brevet d'invention n. 1.504.418 du 23 septembre 1965.

- Nouveau procédé de fabrication de produits du genre des verres et céramiques. **54**) Classification internationale (Int. Cl.2). C 03 C 3/30, 27/02. **(51)** 30 octobre 1974, à 15 h 24 mn. Date de dépôt **63) 62) (31)** Priorité revendiquée : **41** Date de la mise à la disposition du B.O.P.I. - «Listes» n. 18 du 5-5-1978. public de la demande
 - Ø Déposant : SANTT René, Villefranche, 55110 Dun-sur-Meuse.
 - **②** Invention de:
 - **73** Titulaire : Idem (71)
 - 74 Mandataire:

Certificat(s) d'addition antérieur(s): 1er, n. 94.979; 2e, n. 71.32047; 3e, n. 73.39145 (retiré); 4e, n. 74.31602.

L'objet du brevet principal déposé en France le 23 Septembre 1965 sous le numéro 1 504 418 est un procédé de fabrication de produits du genre des verres et cérandques à l'aide de déchets miniers ou métallurgiques, ou même de minerais, riches en oxydes de fer, dans la composition desquels il entre, pour l'essentiel, de la silice et de la chanx susceptibles, selon une expérience acquise, de se combiner entre elles pour former de la vollastonite. Dans les essais décrits, on a employé des "déchets rouges", issus de l'enrichissements de minerais de fer, à titre d'exemple non-restrictif; la 5e Addition a pour premier objet de definir des déchets industriels autres que les déchets rouges, susceptibles d'être vitrifiés.

10 La composition chimique centesimale moyenne de ces déchets figure au Tableau I, en A. On a représenté dans le même Tableau, en B, des additifs ou fondants pouvent intervenir dans les compositions vitrifiables, afin de former des verres et ceramiques.

Il fant préciser toutefois que ces additifs ne sont pas toujours indispensables pour 15 former des natériaux fusibles, ou même frittables à des températures inférieures à celles pratiquées en verrerie.

C'est le cas des boues rouges de titane qui, selon l'invention, peuvent constituer par frittage ou par fusion entre 1200 et 1500°C, des matériaux moulés hautement résistant, à la corrosion sulfurique, par leur nature même de rejets insolubles

20 issus de l'attaque de l'ilménite par l'acide sulfurique concontré. C'est un matériau d'une très grande résistance à l'érosion pouvant, selon l'invention, être employé à l'état massif pour les briquettages et parements de réacteurs et de fours, mais aussi comme revêtements protecteurs de surfaces métalliques et de briques réfractaires.

- Tableau I -

		S102	Fe ₂ 0 ₃	¹ 2 ⁰ 3	K ₂ 0	Na ₂ 0	CaO	Ti02	ngo	Divers
5	A Déchets rou ges (témoir) 10	23,8	3,5		1 -	32		0,6	P 0,9
	Schistes de charbonnage	s 62	68,5	21,5	0,3	2,8	0,4	1	2,8	·
	Cendres Volantes	49	11	26	4,8	0,6	1,3		5,8	
10	Scories de Zinc	20	37	7			13			Zn. 9
	Scories de Plomb	25	35	2			21		1,2	. Zn. 8
15	Boues rouge d'alumine	12	43	19		7,6	5,7	5		
	Boues rouge de titane	21	10	2,5			0,9		1	Zr,Nb,Cr,V
	B Initiers de h-f	-32		17			44			
20	Feldspath (sodique)	65		14	11	2		·	•	
	Phonolite	58	2	21	6,5	9				

Le tableau 2) représente des compositions vitrifiables obtenues à l'aide d'additions de fondants figurantà la partie B du Tableau I. Les verres et céramiques formés à 25 partir de ces compositions présentent la propriété originale commune de oristalliser très rapidement en perdant leur fragilité de verre.

Ils présentent une microdureté élevée, atteignant 700 vickers, la dévitrification ne créant pas de tensions internes dans la masse pouvant alterer ses caractéristiques mécaniques.

	Additifs		SiO2	CaO	MgO	Co3Na2	Leitier .	Feldspath	Phonolite
	Déch. Rouges	60	20			5		15	
	Schistes HBL	40			10	10	40 -	_	
5	Boues Rouges d'Alumine	50	35	20		5			
	Cendres Volantes	50		30				20	·
10	Scories de Plomb	54		11			•		35
	Scories de Zinc	52	13		14	4			. 17
	Boues rouges de Titane	54		16		. •		30	

15 Un denvième objet de la 5e Addition est de protèger par la vitrification la paroi intérieure d'un tube métallique, de fer, par exemple, par un film de verre précontraint.

L'expérience montre, en effet que si l'on trempe verticalement, pendant un très court instant, un tube de fer dans un bain en fusion de l'un des verres de composi-

- tion définie par le Tableau 2, le verre recouvrant la paroi extérisure du tube se détruit spontanément au refroidissement, en raison de la différence de dilatation du verre et du métal en contact. Il subsiste toutefois sur la surface externe du tube un film noir, passivant et très adhérant au métal, de silicate de fer. Par contre, le revêtement intérieur resté en place après refroidissement a acquis un état précentraint, ainsi qu'il a été démontré expérimentalement.
- Selon l'invention, le procédé du trempé assure la protection du tube revêtu contre la corrosion, remplaçant économiquement les aciers inoxydables. Il accroît, par ailleurs la résistance mécanique du tube, permettant, dans des conditions de travail définies, d'en déduire le poids. L'expérience montre que le revêtement intérieur de verre, pour une température donnée du bain de verre, est autant plus mince que
- l'épaisseur de la parci du tube est faible. On peut estimer enfin qu'un tube de fer protègé come il a été défini permet de véhiculer des fluides corrosifs jusqu'à

620°C t à des vitesses linéaires plus grandes, en raison de l'état spéculaire du revêtement vitrifié.

La 5e Addition conc rne aussi la vitrification continue de la peroi intérieure des tubes spirale au cours même de leur fabrication. Par un procédé au trempé auquel recourt l'invention, le ruben de feuillard métallique est immergé pendant un très court instant dans un bain de verre fondu de composition précisée dans le tableau 2 et issu de la vitrification des déchets figurant au Tableau 1 pris individuellement, ou de leur mélange. On a représenté à la Fig. 1 de la FI.I :

en I la bobine de feuillard, ou "coil"; en 2 le dispositif de déroulage et de dé10 cintrage, ou "pinch roll"; en 3 un four-bassin de verrerie à niveau et température
contrôlés; en 4 une cage formeuse de cintrage à cylindre et à bille clibreuse;
en 5, la sortie du tube spirale terminé, le film extérieur disparait. Selon l'invention, le verre en fusion de la façe du feuillard constituant, dans la cage formeuse,
par enroulement sur lui-même, la parod intérieure du tube, assure sa cohégion, son

étanchéité et sa protection contre la corrosion. Il remplace économiquement une soudure intérieure, et souvent même, quand les contraintes mécaniques ne sont pas séveres, la soudure extérieure. L'emploi de feuillards légers est rendu possible par le complèment de résistance mécanique apporté par le revêtement de verre. On peut former, de la sorte, des "tubes légers en verre armé précontraint" résistant

20 à la corrosion, à l'érosion, à la chaleur, aptes à constituer des pots d'échappement de véhicules automobiles, des tuyaux de conduite de gaz corrosifs, des corps de machines à laver, etc...

Un dispositif de vitrification d'une seule des faces du feuillard peut être employé, comportant un distributeur de verre fondu à cylindres, et représenté à la Fig. 2 de la Pl. I., en 6.

On a prévu en 7 un petit four réchauffant le verre avant l'entrée du ruban dans la cage formeuse.

Il sera avantageux dans les processus de vitrification décrits pour vitrifier la façe intérieure des tubes métalliques, d'opérer un refroidissement rapide, notamment par la détente d'air comprimé, pour ne pas annuler les avantages du revêtement précontraint de verre.

- REVENDICATIONS -

- I Verres et éramiques fabriqués à partir de déchets miniers ou métallargiques, ou de leurs mélanges, pour constituer des matériaux massifs, ou des revêtements minces adhérant sur matériaux métalliques ou non-métalliques, caractérisés par ce qu'ils contiement de 10 à 50 % de silice, de 10 à 40 % de chaux, ds 3 à 40 %
- 5 d'oxydes de fer, de 1 à 15 % d'alumine, de 0 à 60 % de titane, de 0 à 15 % de carbonate de soude, de 0 à 40 % de laitier de hauts-fourneaux, de 0 à 40 % de feldspath sodique ou de phonolite.
- 2 Matérian du genre des céramiques résistant à l'action corrosive de l'acide sulfurique, obtem par moulage, sans additifs, par frittage ou par fusion entre 1200°C
 10 et 1500°C des boues rouges lavées séchées issues du traitement sulfurique de l'il-
 - 3 Procédé d'utilisation des verres ou céramiques selon revendication I caractérisé en ce que l'on fait adhérer le verre ou la céramique à la paroi intérieure d'un tube nétallique de forme cylindrique par trempage dans un bain dudit verre fondu ou
- 15 de ladite céramique fondue entre 1200-1400°C.

ménite, définies par la revendication I.

- 4- Procédé selon revendication 3 caractérisé en ce que le métal est un métal ferreux.
- 5- Procédé selon revendications 2 et 4 caractérisé en ce que le tube métallique est formé d'une bande spirale enroulée jointivement sur elle-même.
- 6 Procédé selon les revendications 4 et 5 caractérisé en ce que l'enduction du ruban métallique par ledit verre s'orère avant formage par passage continu du ruba
- 20 ruban métallique par ledit verre s'opère avant formage par passage continu du ruban dans un bain dudit verre en fusion.
 - 7 Procédé, selon les revendications 2,4 et 5, caractérisé en ce que l'enduction de la face du ruban à vitrifier s'opère avant formage par un enducteur à cylindres.
 - 8 Pots d'échappement de véhicules automobiles, conduites cylindriques étanches de
- 25 fluides, corps cylindriques de machines à laver, etc... fabriqués par les procédés définis selon les revendications 6 ou 7.

